

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 DEC 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 47 401.3

**Anmeldetag:**

09. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, 14109 Berlin/DE

**Bezeichnung:**

Photovoltaische Solarzelle mit metallischen Nanoelementen und Verfahren zur Herstellung

**IPC:**

H 01 L 31/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Oktober 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

## Photovoltaische Solarzelle mit metallischen Nanoemittern und Verfahren zur Herstellung.

5

### Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine photovoltaische Solarzelle mit einem elektrischen Festkörperkontakt zwischen einer Halbleiterschicht mit einer Schichtdicke  $d_{HL}$  und einer Vielzahl von in eine auf der Halbleiterschicht angeordneten, elektrisch isolierenden Oxidschicht eingebetteten metallischen Nanoemittern mit jeweils einer Raumladungszone der Ausdehnung  $w$  in der Halbleiterschicht, zu der die Minoritätsladungsträger über eine Diffusionslänge  $L$  migrieren, und einer von der Halbleiterschicht durch die Oxidschicht elektrisch isolierten transparenten Leitschicht sowie Front- und Rückkontakten und auf ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Solarzelle.

Bei der photovoltaischen Stromerzeugung ist die Effizienz der Umsetzung von Sonneneinstrahlung in elektrischen Strom von ausschlaggebender Bedeutung. Um eine optimale Ausbeute zu erhalten, wird neben einer Verringerung der Reflexions- und Rekombinationsverluste insbesondere eine Verringerung der Abschattungsverluste und eine Verbesserung der Lichtsammlung angestrebt. Abschattungen der Lichteinstrahlfläche treten insbesondere durch die Frontkontakte, durch die transparente, elektrisch leitende Leitschicht, beispielsweise ITO, und durch die Emitterschicht bei Solarzellen vom Schottkytyp mit einem Festkörperkontakt zwischen der dotierten Halbleiterschicht und einer gleichrichtenden Metallschicht. Gleiches gilt für einfache p-n-Übergänge zwischen einer normaldotierten und einer hochdotierten Halbleiterschicht. Für eine effiziente photovoltaische Energieumwandlung zwischen Festkörperkontakten kann die Emitterschicht zwar als geschlossene Schicht, aber in sehr geringer Schichtstärke auf die als Basis bzw. Absorber arbeitende Halbleiterschicht aufgebracht werden. Dabei können Vakuumverfahren, wie

PVD, und Diffusionsverfahren angewendet werden. Weiterhin werden Punkt-kontaktsolarzellen vorgeschlagen, die auf der Solarzellenrückseite ein optimiertes Punktkontaktmuster in direktem Kontakt mit hochdotierten Einlagerungs-zonen in der Absorberschicht aufweisen (vergleiche **Veröffentlichung I** von J. Zhao et al.: „22.7% efficient perl silicon solar cell module with a textured front surface“, 26th PVSC, 1197, Anaheim, CA, pp 1133-1136, Fig. 2). Aus dieser  
5 Veröffentlichung ist auch eine pyramidenartige Strukturierung der Zellen-oberfläche im Bereich der obersten Schichten einschließlich der Emitterschicht bekannt, um Reflexionen zu verringern. Im Umfang dieser Oberflächen-  
10 strukturierung ist die Eindringtiefe der Emitterschicht in die entsprechend konform strukturierte Halbleiterschicht jedoch nur relativ gering. Die Frontkontakte werden als möglichst schmale Streifen aufgebracht, um die Abschattungsverluste zu verringern und damit die Umsetzungseffizienz der Solarzelle zu erhöhen. Die Emitterschicht ist flächig aufgebracht und unterhalb  
15 der Kontaktstreifen höher dotiert als im Bereich des direkt einfallenden Sonnenlichts. Aus der **WO 02/103810 A1** ist es weiterhin bekannt, zur Verringerung der Abschattungsverluste die Frontkontakte als keilförmige Gräben auszubilden, die schmäler sind als einfache Kontaktstreifen, aber eine größere Eindringtiefe in die Emitter- und die darunter liegende Halbleiterschicht aufweisen (buried contact). Eine bedeutsame Effizienzverbesserung ist aber  
20 nicht erreichbar, da die hauptsächliche Lichtsammlung im Bereich des kontakt-freien Emitter-Absorber-Übergangs ohne vergrößerte Eindringtiefe erfolgt. Aus dem japanischen Abstract **JP 04015963 A** ist es weiterhin bekannt, zur Effi-  
zienzverbesserung einzelne Emitterregionen in der Tiefe der Absorberschicht  
25 einzulagern, um Rekombinationen zu vermindern (vergrabene Inselgebiete). Jede Emitterregion ist jedoch über ein eigenes Kontaktloch mit einem Frontkontaktstreifen verbunden. Ein ähnliches Vorgehen des Halbleitermate-  
rials ist auch aus der **DE 198 37 365 A1** bekannt, die zur Bereitstellung zusätz-  
30 licher Ladungsträger die Einlagerung von Clustern in die aktive Absorber-schicht lehrt. Zur Nutzung weiterer Wellenlängenbereiche des Sonnenlichts werden hierdurch die optischen Eigenschaften des Halbleiters verändert. Die

Cluster wachsen jedoch selbstorganisiert an Defekten auf und sind somit in Verteilung und Größe nur schwer kontrollierbar.

Der Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung ausgeht, wird in der  
5 **Veröffentlichung II** von H. Tsubomura et al.: „Effect of Microscopic Discontinuity of Metal Overlayers on the Photovoltages in Metal-Coated Semiconductor-Liquid Junction Photoelectrochemical Cells for Efficient Solar Energy Conversion“ aufgezeigt. Vornehmlich wird in dieser Veröffentlichung eine  
10 Katalyseverbesserung des photoelektrochemischen Prozesses in einer Elektrolytsolarzelle (PEC) angestrebt. Das Aufbringen von katalytisch wirksamen Metallfilmen führt zu einem Festkörper-Kontakt, der zudem in der Form eines Schottky-Kontaktes auch noch notwendigerweise einem p/n-Halbleiterkontakt unterlegen ist, da er zu erhöhten Verlusten durch Ladungsträgerrekombination führt. Die Größe der am Halbleiter/Metall-Kontakt auftretenden Verlustströme kann jedoch verringert werden, wenn der kontinuierliche  
15 Metallfilm durch sehr kleine (Durchmesser einige nm) Metallinseln als metallische Nanoemitter ersetzt wird, die nur einen kleinen Teil der Oberfläche bedecken. Dabei werden diese Metall-Punktkontakte durch Ätzen eines Metallfilms auf einer Siliziumdiode erzeugt. Diese bildet allerdings in einem wässrigen Elektrolyten sofort eine oxidische Isolationsschicht aus. Damit wird der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt durch einen reinen Festkörperkontakt ersetzt, bei dem neben den katalytisch wirksamen Metallinseln eine isolierende Oxidschicht den größten Teil der Oberfläche bedeckt. Im Diskussionspunkt seiner Veröffentlichung führt Tsubomura dann noch aus, dass eine  
20 Übertragung des Vorgehens zur Verringerung der Verlustströme auch auf eine Festkörper-Solarzelle möglich ist, wenn anstelle der Redoxelektrolytlösung eine transparente Leitschicht auf die Oxidschicht aufgebracht wird. Eine Dimensionierungsregel für die Größe und Verteilung der Metallinseln gibt Tsubomura aber nicht an. Die Inseln liegen mit einem relativ großen Abstand  
25 zueinander (das Vierfache des Durchmessers) auf der Oberfläche der Halbleiterschicht, sodass insbesondere bei Festkörpersolarzellen die erreichbare Effizienz noch nicht voll befriedigt.

Die **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung ist also darin zu sehen, die eingangs beschriebene photovoltaische Solarzelle so weiterzubilden, dass eine weitere Effizienzverbesserung bei der photovoltaischen Energieumwandlung mit zwei Festkörperkontakten erzielt werden kann. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung einer solchen hocheffizienten Festkörper-Solarzelle soll dabei kostengünstig und energiesparend sein.

Als **Lösung** für diese Aufgabe ist bei einer gattungsgemäßen Solarzelle mit einem elektrischen Festkörperkontakt zwischen einer Halbleiterschicht mit einer Schichtdicke  $d_{HL}$  und einer Vielzahl von metallischen Nanoemittern mit jeweils einer Raumladungszone der Ausdehnung  $w$  im Halbleiter, zu der die Minoritätsladungsträger in der Halbleiterschicht über eine Diffusionslänge  $L$  migrieren, deshalb erfindungsgemäß vorgesehen, dass die metallischen Nanoemitter nadel- oder rippenförmig ausgebildet sind und einen gleichmäßigen Abstand  $D \leq \sqrt{2}L$  zueinander sowie eine Eindringtiefe  $T \geq d_{HL} - \frac{L}{2} + w$  in die Halbleiterschicht aufweisen.

Bei der erfindungsgemäßen Festkörper-Solarzelle werden metallische Nanoemitter mit einer von den auftretenden Minoritätsladungsträgern bzw. deren Diffusionslänge im Halbleiter als relevantem Parameter abhängigen, vorgegebenen homogenen Dichteverteilung eingesetzt, wodurch ein minimaler Materialeinsatz bei einer optimalen Beschattungsfreiheit der absorbierenden Halbleiterschicht durch den zweiten Festkörperkontakt und minimalen Rekombinationsverlusten gewährleistet werden kann. Somit kann eine hohe Umsetzungseffizienz bei der Stromsammmlung erreicht werden. Diese wird bei der Erfindung noch dadurch bedeutsam erhöht, dass die metallischen Nanoemitter nunmehr dreidimensional nadel- oder rippenförmig ausgeprägt sind und tief in die Halbleiterschicht hineinreichen. Die metallischen Nanoemitter im Stand der Technik sind hingegen zweidimensional punktförmig

ausgeprägt und befinden sich nur an der Oberfläche des absorbierenden Halbleiters. Auch die Eindringtiefe der metallischen Nanoemitter bei der Erfindung ist in Abhängigkeit von den relevanten Parametern Diffusionslänge  $L$ , Raumladungszone  $w$  und Schichtdicke  $d_{HL}$  der Halbleiterschicht genau  
5 errechenbar und kann dadurch optimiert werden. Dabei können gemäß einer vorteilhaften Erfindungsausführung die metallischen Nanoemitter in der Halbleiterschicht seitliche Verzweigungen aufweisen, sodass eine baumartige Struktur entsteht. Weiterhin können sie schräg in der Halbleiterschicht verlaufen, sodass alle Schichtbereiche optimal von den Nanoemittern erreicht  
10 werden. Somit kann bei der erfindungsgemäßen Solarzelle die gesamte Schichtdicke der absorbierenden Halbleiterschicht bis zum Rückkontakt zur Energieumwandlung genutzt werden, was zu einer optimalen Effizienz bei der Sammlung der lichterzeugten Minoritätsladungsträger unter Vermeidung von Rekombinationseffekten führt. Bei punktförmigen Nanoemittern kann nur eine  
15 Eindringtiefe in Abhängigkeit von der einfachen Diffusionslänge erreicht werden, sodass für eine vollständige Erfassung der absorbierenden Halbleiterschicht diese entsprechend dünn ausgeführt sein muss. Dabei muss andererseits für eine ungefähr 90-prozentige Lichtsammlung die Schichtdicke der Halbleiterschicht wiederum größer sein als das Dreifache der Absorptions-  
20 länge  $1/\alpha$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , sodass sich überschneidende Randbedingungen ergeben können, die zu einer geringeren Effizienz führen können.

Bei der Erfindung ist durch die Tiefenerfassung der absorbierenden Halbleiterschicht auch der Einsatz von qualitativ nicht erstklassigem Halbleitermaterial,  
25 also solchem Material mit kleinerer Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, möglich, wodurch sich eine deutliche Kostenersparnis ergibt. Weiterhin können kristalline Materialien und epitaktisch gewachsene Schichten von beispielsweise Si, GaAs und InP deutlich dünner gemacht werden, da bei der  
30 erfindungsgemäßen Solarzelle die Rotempfindlichkeit bei der Sammlung in der Nähe des Rückkontaktes stark verbessert wird. Dies gilt insbesondere, wenn gemäß einer Erfindungsausgestaltung auf die Halbleiterschicht rückseitig vor

dem Rückkontakt eine Verspiegelungsschicht aufgebracht ist. Eine weitere Verbesserung der Umwandlungseffizienz ergibt sich gemäß einer nächsten Erfindungsfortführung noch, wenn auf die transparente Leitschicht eine Antireflexionsschicht aufgebracht ist. Hierbei kann es sich beispielsweise um  
5 eine Schicht mit einer positiven oder negativen Pyramidenstruktur oder einer anderen Mikrostrukturierung handeln, die das einfallende Licht sicher einfängt und zum Absorber leitet.

10 Durch die Verwendung eines Metalls für die Nanoemitter entsteht ein Schottky-Kontakt. Dabei ist das Metall so auszuwählen, dass ein gleichrichtender Kontakt gebildet wird. Für p-dotiertes Halbleitermaterial ist somit zur Erzeugung des Photostroms ein Metall mit einer niedrigen Austrittsarbeit, für n-dotiertes Halbleitermaterial ein Metall mit einer höheren Austrittsarbeit zu wählen. Schottky-Solarzellen haben den Vorteil, einfach durch Aufbringen eines Metalls  
15 auf die Halbleiterschicht einen Diodenkontakt zu bilden. Es sind keine aufwändigen und komplizierten Dotierungsverfahren und Stabilitätsuntersuchungen an den unterschiedlich dotierten Bereichen erforderlich. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Nanoemitter auch aus Halbleitermaterial bestehen können. Bei Verwendung eines hochdotierten Halbleitermaterials als  
20 Nanoemitter wird ein effizienter p-n-Übergang gebildet, wenn die Halbleitermaterialien entsprechend entgegengesetzt dotiert sind. Durch die Größe der Nanoemitter im nm-Bereich (bevorzugt zwischen 10 nm und 100 nm) bei der Erfindung können die Beschattung der absorbierenden Halbleiterschicht und der Materialverbrauch besonders gering gehalten werden. Abmessungen der  
25 Nanoemitter bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich sind aber ebenfalls möglich. Die Nanoemitter können direkt auf der Halbleiterschicht aufgewachsen oder als Kolloid aufgebracht werden. Auf der Halbleiterschicht sind sie von der Oxidschicht umgeben und können diese etwas überragen. Dadurch können die Nanoemitter in die auf die Oxidschicht aufgebrachte transparente Leitschicht  
30 hineinreichen. Der absorbierende Halbleiter kann, muss aber nicht dotiert (p- oder n-dotiert) sein. Hochreines, sogenanntes „Flóatzone“ (FZ) Silizium ist nominell undotiert, aber leicht n-leitend; es wird für Hochleistungssolarzellen

verwendet. Sogenanntes „Czochralski“ (CZ) Silizium erreicht nicht die Qualität von FZ-Silizium, sodass eine Dotierung erforderlich ist. Bei der Oxidschicht kann es sich um ein natürliches Oxid, beispielsweise  $\text{SiO}_2$  handeln, das anodisch durch Belichtung oder Anlegen eines Potentials gewachsen wird.

5 Weiteres zum Aufbau kann den weiter unten beschriebenen Verfahrensmöglichkeiten für eine Herstellung entnommen werden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Solarzelle mit dem beanspruchten Aufbau anzugeben, dass kostengünstig und energiesparend sein soll. Diese Aufgabe wird durch ein bevorzugtes Verfahren mit folgenden Verfahrensschritten gelöst :

- 15 • nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Aufbringen einer elektrisch isolierenden Oxidschicht höher elektronischer Qualität auf eine Halbleiterschicht,
- Strukturieren der Oxidschicht durch punkt- oder linienförmiges Entfernen der Oxidschicht an den zur Anordnung der Nanoemitter vorgesehenen Stellen,
- 20 • nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches nadel- oder rippenförmiges Einätzen der Struktur in der Oxidschicht in die Halbleiterschicht hinein,
- lichtinduziertes oder potenzialkontrolliertes elektrochemisches Abscheiden von Metall in die Struktur in der Oxidschicht und in der Halbleiterschicht aus einem Redoxelektrolyten,
- 25 • nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Aufbringen einer transparenten Leitschicht auf die Oxidschicht und
- Aufbringen von Front- und Rückkontakten.

30 Insbesondere kann gemäß einer bevorzugten Verfahrensföhrung auch ein ebenfalls nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Strukturieren der Oxidschicht vorgesehen sein, sodass der



Herstellungsprozess der Solarzelle durchgängig nasschemisch oder elektrochemisch oder photoelektrochemisch im Niedertemperaturbereich durchgeführt werden kann. Davon ausgenommen ist zwar das abschließende Aufbringen der Frontkontakte, beispielsweise in Form von Kontaktfingern, das in der Regel durch Aufdampfen erfolgt. Hierbei handelt es sich aber um einen standardisierten Vorgang, der den Verfahrensaufwand und die –kosten nicht erhöht. Bedeutenden Einfluss darauf haben hingegen die Verfahrensparameter bei der Herstellung. Hier kann durch die bei der Erfindung vorgesehene Vermeidung von hohen Temperaturen und Prozesswechseln eine bedeutsame Verfahrensverbesserung erreicht werden. Dabei können nasschemische/elektrochemische Verfahren leicht hochskaliert und zur Herstellung großer Flächen eingesetzt werden, wie es aus der Galvanik bekannt ist.

Wichtig für die Effizienzsteigerung bei der zuvor beschriebenen Solarzelle mit besonders ausgebildeten metallischen Nanoemittern ist die genaue Positionierung und Einhaltung der Abmessungen der Nanoemitter durch eine genaue Strukturierung der Oxidschicht und der Halbleiterschicht. In technologischen Anwendungen kann die Strukturierung der Oxidschicht beispielsweise mit Elektronenstrahlolithographie oder mit Ionenstrahlätzen (FIB focused ion beam etching) durchgeführt werden. Alternativ, aber auch ohne Anwendung von hohen Temperaturen kann die Strukturierung der Oxidschicht, bei der es sich beispielsweise um ZnO, SnO<sub>2</sub> oder ITO handeln kann, kann das Strukturieren der Oxidschicht gemäß einer nächsten Verfahrensfortführung auch mittels Rastersondenmikroskopie erfolgen, wodurch eine noch genauere und kontrolliertere Festlegung der Nanoemitterpositionen möglich ist. Hier existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Oxidschicht in einem gewählten Oberflächenbereich mit einem AFM (Atomic force microscopy) bei einer genügend hohen Auflagekraft abgerastert werden. Durch diesen Vorgang wird die Oxidschicht entsprechend zur Seite geschoben und die darunter liegende Halbleiterschicht freigelegt. Zum anderen kann mittels AFM eine Indentation mit einer Diamantnadel vorgenommen werden, bei der

zur Kontaktherstellung die Oxidschicht durchstoßen wird. Gemäß einer anderen Erfindungsfortbildung kann bei der mechanischen Strukturierung der Oxidschicht auch ein paralleles Einprägen einer Vielzahl von Indentationen zur Strukturierung einer großflächigen Oxidschicht erfolgen. Bei dieser sogenannten „millipede-Technik“ werden gleichzeitig sehr viele Indentationen (einige hundert) mit z.B. AFM (atomic force microscopy) durchgeführt. Insbesondere für großtechnische Anwendungen ist eine derartige Strukturierung im Zusammenhang mit der ebenfalls großtechnisch durchführbaren durchgängigen elektrochemischen/nasschemischen Herstellung deshalb von besonderem Interesse. Um eventuell entstehende Deformationen bei der Indentation bzw. dem Kratzen ausheilen zu können, können die Strukturen gemäß einer weiteren Verfahrensfortführung anschließend behutsam einem chemischen oder elektrochemischen Ätzen der Stellen der entfernten Oxidschicht und einem nachfolgenden potenzial-, strom- und ladungskontrollierten Aufbringen einer elektrisch isolierenden anodischen Oxidschicht (1 bis 3 Atomlagen) auf die Struktur in der Halbleiterschicht vor dem Abscheiden von Metall unterzogen werden. Dieser Vorgang dient der Unterdrückung von Rekombinationsprozessen an und in der Umgebung von Defekten.

Nach der Oberflächenstrukturierung der Oxidschicht erfolgt ein Verfahrensschritt zur Vertiefung der Strukturen in die Halbleiterschicht hinein. Dies erfolgt durch nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Einätzen. Ausgehend von Punktstrukturen in der Oxidschicht ergeben sich nadel- oder auch porenförmige Vertiefungen. Lineare Strukturen in der Oxidschicht werden zu Rippen oder Gräben vertieft. Dabei ist das Ätzen ein einfacher, aber doch genauer Vorgang, da durch die Oxidschicht die nicht zu ätzende Oberfläche der Halbleiterschicht sicher geschützt ist. Die Ätztiefe kann durch die entsprechenden Material- und Zeitparameter genau festgelegt werden. Gleiches gilt für das mögliche Ätzen von seitlichen Verzweigungen, die von der zentralen nadel- oder rippenförmigen Ätzvertiefung ausgehen können, und für schräg in der Halbleiterschicht verlaufende Vertiefungen. Ein wichtiger Verfahrensschritt ist das anschließende Verfüllen der nadel- oder rippen-

förmigen Vertiefungen und auch möglicher seitlicher Verzweigungen, das heißt, die lokale Abscheidung der metallischen Nanoemitter. Hierbei wird ein lichtinduziertes oder potenzialkontrolliertes elektrochemisches Abscheiden von Metall durchgeführt. Das Abscheiden in den seitlichen Verzweigungen kann dabei sicher gewährleistet werden. Bei dem Abscheiden durch Licht wird das Metall so gewählt, dass ein gleichrichtender Schottky-Kontakt entsteht. Der Halbleiter kann p, n oder undotiert sein. bei n-Halbleitern erfolgt die Metallabscheidung im Dunkeln durch Bildung von negativen Akkumulationsschichten. Zur Vermeidung von Wiederholungen wird bezüglich des genaueren Vorgehens bei der lichtinduzierten Abscheidung auf den speziellen Beschreibungsteil im Zusammenhang mit den entsprechenden Figuren hingewiesen. Eine alternative Präparation kann durch Einbringen eines metallischen Kolloids in die nadel- oder rippenförmigen Vertiefungen in der Halbleiterschicht durchgeführt werden. Nach dem Einbringen des Kolloids werden die freiliegenden Oberflächenbereiche der Halbleiterschicht elektrochemisch oxidiert, sodass die angestrebte Nanoemitterstruktur dort in eine Oxidschicht eingebettet ist. An die Erzeugung der Nanoemitter anschließende Verfahrensschritte können gemäß weiterer Ausführungsformen das Aufbringen einer Verspiegelungsschicht auf die Rückseite der Halbleiterschicht und/oder das Aufbringen einer Antireflexionsschicht auf die transparente Leitschicht umfassen. Beide zusätzlichen Schichten dienen der weiteren Effizienzverbesserung, wie weiter oben im Zusammenhang mit der Solarzelle nach der Erfindung bereits erläutert.

**Ausbildungsformen der Erfindung** werden nachfolgend zu deren weiterem Verständnis anhand der schematischen Figuren näher erläutert. Dabei zeigt :

**Figur 1** eine Ausführungsform einer Solarzelle nach der Erfindung im Querschnitt,

**Figur 2** ein Energieband-Ort-Diagramm zur lichtinduzierten lokalen Abscheidung der Nanoemitter im Bereich der Nanoemitter,

**Figur 3** ein Energieband-Ort-Diagramm zur lichtinduzierten lokalen Abscheidung der Nanoemitter im Bereich der Oxidschicht und

**Figur 4** ein Detail zur lichtinduzierten Abscheidung der Nanoemitter.

5

Die **Figur 1** zeigt eine photovoltaische Solarzelle **SZ** mit einem elektrischen Festkörperkontakt zwischen einer dotierten Halbleiterschicht **HL** mit einer Schichtdicke  $d_{HL}$  und einer Vielzahl von auf der Oberfläche der Halbleiterschicht **HL** in eine elektrisch isolierenden Oxidschicht **OS** eingebetteten metallischen Nanoemittern **NE**. Bei entsprechender Wahl des Metalls ergibt ein gleichrichtender Schottky-Kontakt mit der Halbleiterschicht **HL**. Die gleichrichtenden Nanoemitter **NE** erzeugen in der Halbleiterschicht **HL** eine Raumladungszone (verarmter Bereich) der Ausdehnung  $w$ . Bei Belichtung werden, wenn die eingestrahlte Lichtenergie  $h\nu$  größer als die Austrittsarbeit  $E_g$  der Ladungsträger ist, in der Halbleiterschicht **HL** Elektron-Loch-Paare generiert. Die Minoritätsladungsträger (Elektronen für p-Silizium als Halbleiter, Löcher oder „Defektelektronen“ für n-Silizium) migrieren mit einer Diffusionslänge  $L$  zu den als Senke wirkenden metallischen Nanoemittern **NE**. Eine besonders effiziente Solarenergieumwandlung wird dann erreicht, wenn für den Abstand  $D$  der metallischen Nanoemitter **NE** gilt :

10

15

20

$$D \leq \sqrt{2}L$$

25

30

Dabei ist bei einer Gleichheit der optimale Abstand der metallischen Nanoemitter **NE** erreicht, der eine minimale Abschattung und minimalen Materialeinsatz gewährleistet. Unterschreitet der Abstand  $D$  die obere Grenze, ist unter Inkaufnahme eines gewissen Materialmeherverbrauchs eine entsprechende Überdeckung gegeben, die jedoch eine sichere Ausnutzung der Halbleiterschicht **HL** in der entsprechenden Radialebene gewährleistet. Bei einer Anordnung der metallischen Nanoemitter **NE** ausschließlich auf der Oberfläche der Halbleiterschicht **HL** wäre die effiziente Ausnutzung jedoch auf die oberste Schicht der Halbleiterschicht **HL** begrenzt. Um eine vollständige

Ausnutzung zu erreichen, dürfte die Schicht  $d_{HL}$  der Halbleiterschicht **HL** demnach nicht größer als die Diffusionslänge  $L$  der jeweiligen Minoritätsladungsträger sein. Bei der Solarzelle **SZ** nach der Erfindung erstrecken sich die metallischen Nanoemitter **NE** jedoch auch in die Tiefe der Halbleiterschicht **HL**, sodass sich nunmehr der vorteilhafte umgekehrte Fall ergibt. In Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_{HL}$  der Halbleiterschicht **HL**, der Diffusionslänge  $L$  der Minoritätsladungsträger und der Ausdehnung  $w$  der Raumladungszone wird eine Eindringtiefe  $T$  definiert, für die gilt :

$$T \geq d_{HL} - \frac{L}{2} + w$$

Dabei ergibt sich bei Gleichheit wieder die optimale Ausnutzung der Halbleiterschicht **HL** bis zum Rückkontakt **RK** der Solarzelle **SZ** und bei Unterschreitung des Grenzwerts eine Sicherheitsüberdeckung. Eine Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{HL}$  der Halbleiterschicht vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bzw. der Absorptionslänge  $1/\alpha$ , in der Form, dass die Schichtdicke  $d_{HL}$  der Halbleiterschicht größer sein muss als  $3/\alpha$ , um eine optimale Schichtausnutzung bei rein kristallinem Halbleitermaterial zu erreichen, ist dann nicht gegeben.

Die metallischen Nanoemitter **NE** sind auf der Oberfläche der Halbleiterschicht **HL** von einer geschlossenen Oxidschicht **OS** umgeben, deren Schichtdicke lediglich so stark bemessen sein muss, dass eine sichere Isolation der metallischen Nanoemitter **NE** gegeneinander und zwischen der Halbleiterschicht **HL** und einer auf die Oxidschicht **OS** aufgetragenen transparenten Leitschicht **TCO** gewährleistet ist. Die metallischen Nanoemitter **NE** können etwas in die transparente Leitschicht **TCO** hineinragen. Aufgrund der Aufteilung der Bereiche zwischen den Nanoemittern **NE** kann eine solche Solarzelle **SZ** als Kompartiment-Solarzelle bezeichnet werden. Die Stromsammlung erfolgt über Frontkontakte **FK**, beispielsweise in Streifen- oder Fingerform, die auf die transparente Leitschicht **TCO** aufgebracht sind. Auch hier ist eine

möglichst minimale Beschattung anzustreben. Zur weiteren Verbesserung der Umwandlungseffizienz können noch eine Antireflexionsschicht auf der Oberseite und eine Verspiegelungsschicht auf der Rückseite vor dem Rückkontakt der Solarzelle **SZ** vorgesehen sein.

5

Für die Präparation und Modifizierung der Oxidschicht **OS** können nass-chemisch dünne Oxide mit hoher elektronischer Qualität der Grenzfläche Oxid/Halbleiter abgeschieden werden. Weitere Möglichkeiten bestehen in der Herstellung anodischer Oxide mit anschließender Nachtrocknung bzw. in der Verwendung elektropolierter Oxide mit anschließender Nachtrocknung. Weiterhin können thermisch hergestellte und natürliche Oxide verwendet werden. Die Oxidstrukturierung erfolgt bevorzugt mechanisch, beispielsweise mittels AFM durch Beiseiteschieben oder Durchdringen der Oxidschicht **OS**.

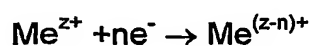
10

15 Für die Möglichkeit der lokalen Abscheidung von Nanoemittern **NE** aus Metall auf einem Halbleitermaterial, hier p-Si, zur Erzeugung von Schottky-Kontakten mittels eines photoinduzierten elektrochemischen Verfahrens wird die energetische Situation am Kontakt p-Si / Metall / Elektrolyt bei kathodischer Polarisation des Silizium Si betrachtet. Dabei werden oxidbedeckte und -freie Bereiche der Si-Oberfläche unterschieden. Die jeweiligen lichtinduzierten Prozesse sind in Energieband-Ort-Diagrammen (Energie  $E$  über dem Ort  $x$ ,  $E_F$  Fermi-niveau) dargestellt. Die **Figur 2** zeigt das Verhalten eines unbedeckten Teils der Halbleiterschicht **HL** zur nachfolgenden Positionierung eines metallischen Nanoemitters **NE** bei kathodischer Polarisation (angelegte Spannung  $V_a$ ) und Belichtung ( $h\nu$ ). Die lichterzeugten Überschussladungsträger migrieren entweder zum im Ausführungsbeispiel flächig ausgebildeten Rückkontakt **RK** (Löcher (+)) oder zur Oberfläche (Elektronen (-)). Die Elektronen können bei geeigneter energetischer Lage der Leitungsbandunterkante ( $E_L$ ) und eines metallischen Redoxpaares ( $Me^{z+/0}$ ) die Reaktion

20

25

30



ablaufen lassen. Für  $n=z$  entsteht die metallische Phase. Für einwertige Metallionen gilt vereinfacht beispielsweise :



10 Dies führt an den freien Oberflächen- und Tiefenbereichen der Halbleiterschicht **HL** zur Metallabscheidung und damit zur Bildung der metallischen Nanoemitter **NE**. Äquivalent kann die Metallabscheidung auch an n-Si durch kathodische Polarisierung im Dunkeln (unbelichtet) bewirkt werden. In diesem Fall sind die Leitungsbandelektronen als akkumulierte Majoritätsladungsträger anzusehen. Die lichtinduzierte Abscheidung bei p-Halbleitern und Abscheidung im Dunkeln auf n-Halbleitern bei kathodischem (negativem) Potenzial stellt - im Vergleich zur Flachbandsituation – ein sehr schonendes und besonders gut  
15 definiertes Verfahren im Vergleich zum Aufdampfen, Sputtern oder Abätzen von Metallfilmen dar.

20 In der **Figur 3** ist das entsprechende Verhalten für oxidbedeckte Bereiche auf der Halbleiterschicht **HL** dargestellt. Für Schichtstärken  $d_{\text{ox}}$  der Oxidschicht, die deutlich größer sind als die sogenannte Tunneldicke ( $d_{\text{ox}} \geq 3 \text{ nm}$ ) werden die lichtinduzierten Elektronen nicht mehr in den Elektrolyten transferiert. Es findet vielmehr ein „Trapping“ an Haftstellen an der Oberfläche der Halbleiterschicht **HL** sowie Rekombination statt. Bei genügend hoher elektronischer Qualität der Si / Oxid-Grenzfläche findet jedoch eine Ladungsträgerdrift zu den  
25 metallischen Nanoemittern **NE** statt. Dies ist in der **Figur 4** dargestellt.

Das geordnete Freilegen von Kontaktbereichen auf und in der Halbleiterschicht **HL** nach der Bildung einer dickeren (beispielsweise 10 nm) anodischen Oxidschicht **OS**, die nachfolgende Abscheidung von metallischen Nanoemittern **NE**  
30 zur Herstellung gleichrichtender Nanokontakte und die Aufbringung von beispielsweise  $\text{SnO}_2$  als transparente Leitschicht **TCO** ermöglicht eine durch-

gängige Herstellung einer komplett nass- und elektrochemisch präparierten Solarzelle bei niedriger Temperatur, wodurch sich ein energiesparender und kostengünstiger Verfahrensweg ergibt.

5

**Bezugszeichenliste**

	<b>D</b>	Abstand der Nanoemitter
10	<b>d<sub>HL</sub></b>	Schichtdicke der Halbleiterschicht
	<b>d<sub>ox</sub></b>	Schichtdicke der Oxidschicht
	<b>FK</b>	Frontkontakt
	<b>HL</b>	Halbleiterschicht
	<b>L</b>	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger
15	<b>NE</b>	Nanoemitter
	<b>OS</b>	Oxidschicht
	<b>RK</b>	Rückkontakt
	<b>SZ</b>	Solarzelle
	<b>T</b>	Eindringtiefe der Nanoemitter
20	<b>TCO</b>	transparente Leitschicht
	<b>w</b>	Ausdehnung der Raumladungszone



## Patentansprüche

1. Photovoltaische Solarzelle mit einem elektrischen Festkörperkontakt zwischen einer Halbleiterschicht mit einer Schichtdicke  $d_{HL}$  und einer Vielzahl von in eine auf der Halbleiterschicht angeordneten, elektrisch isolierenden Oxidschicht eingebetteten metallischen Nanoemittern mit jeweils einer Raumladungszone der Ausdehnung  $w$  in der Halbleiterschicht, zu der die Minoritätsladungsträger über eine Diffusionslänge  $L$  migrieren, und einer von der Halbleiterschicht durch die Oxidschicht elektrisch isolierten transparenten Leitschicht sowie Front- und Rückkontakten,

**dadurch gekennzeichnet, dass,**

die metallischen Nanoemitter (NE) nadel- oder rippenförmig ausgebildet sind und einen gleichmäßigen Abstand  $D \leq \sqrt{2}L$  zueinander sowie eine Eindringtiefe  $T \geq d_{HL} - \frac{L}{2} + w$  in die Halbleiterschicht (HL) aufweisen.

15

2. Photovoltaische Solarzelle nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

die metallischen Nanoemitter (NE) in der Halbleiterschicht (HL) seitliche Verzweigungen aufweisen und/oder schräg in der Halbleiterschicht (HL) verlaufen.

20

3. Photovoltaische Solarzelle nach Anspruch 1 oder 2,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

auf die Halbleiterschicht (HL) rückseitig vor dem Rückkontakt (RK) eine Verspiegelungsschicht aufgebracht ist.

25

4. Photovoltaische Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

auf die transparente Leitschicht (TCO) eine Antireflexionsschicht aufgebracht ist.

30

5. Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Solarzelle mit einem elektrischen Festkörperkontakt zwischen einer Halbleiterschicht mit einer Schichtdicke  $d_{HL}$  und einer Vielzahl von in eine auf der Halbleiterschicht angeordneten, elektrisch isolierenden Oxidschicht eingebetteten metallischen Nanoemittern mit jeweils einer Raumladungszone der Ausdehnung  $w$  in der Halbleiterschicht, zu der die Minoritätsladungsträger über eine Diffusionslänge  $L$  migrieren, und einer von der Halbleiterschicht durch die Oxidschicht elektrisch isolierten transparenten Leitschicht sowie Front- und Rückkontakten, wobei die Nanoemitter nadelförmig ausgebildet sind und einen gleichmäßigen Abstand  $D \leq \sqrt{2}L$  zueinander sowie eine Eindringtiefe  $T \geq d_{HL} - \frac{L}{2} + w$  in die Halbleiterschicht aufweisen, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte :

- nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Aufbringen einer elektrisch isolierenden Oxidschicht (OS) hoher elektronischer Qualität auf eine Halbleiterschicht (HL),
- Strukturieren der Oxidschicht (OS) durch punkt- oder linienförmiges Entfernen der Oxidschicht (OS) an den zur Anordnung der Nanoemitter (NE) vorgesehenen Stellen,
- nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches nadel- oder rippenförmiges Einätzen der Struktur in der Oxidschicht (OS) in die Halbleiterschicht (HS) hinein,
- lichtinduziertes oder potenzialkontrolliertes elektrochemisches Abscheiden von Metall in die Struktur in der Oxidschicht (OS) und in der Halbleiterschicht (HL) aus einem Redoxelektrolyten,
- nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Aufbringen einer transparenten Leitschicht (TCO) auf die Oxidschicht (OS) und
- Aufbringen von Front- und Rückkontakten (FK, RK).

6. Verfahren nach Anspruch 5,

**gekennzeichnet durch**

ein ebenfalls nasschemisches oder elektrochemisches oder photoelektrochemisches Strukturieren der Oxidschicht (OS), sodass der Herstellungsprozess der Solarzelle (SZ) durchgängig nasschemisch oder elektrochemisch oder  
5 photoelektrochemisch im Niedertemperaturbereich durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5,

**gekennzeichnet durch**

das Strukturieren der Oxidschicht (OS) mittels Rastersondenmikroskopie.  
10

8. Verfahren nach Anspruch 7,

**gekennzeichnet durch**

ein paralleles Einprägen einer Vielzahl von Indentationen zur Strukturierung einer großflächigen Oxidschicht (OS).  
15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,

**gekennzeichnet durch**

potenzial-, strom- und ladungskontrolliertes Aufbringen einer elektrisch isolierenden anodischen Oxidschicht auf die Struktur in der Halbleiterschicht (HS) vor dem Abscheiden von Metall.  
20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9,

**gekennzeichnet durch**

Aufbringen einer Verspiegelungsschicht auf die Rückseite der Halbleiterschicht (HL) und/oder einer Antireflexionsschicht auf die transparente Leitschicht (TCO).  
25

1/2

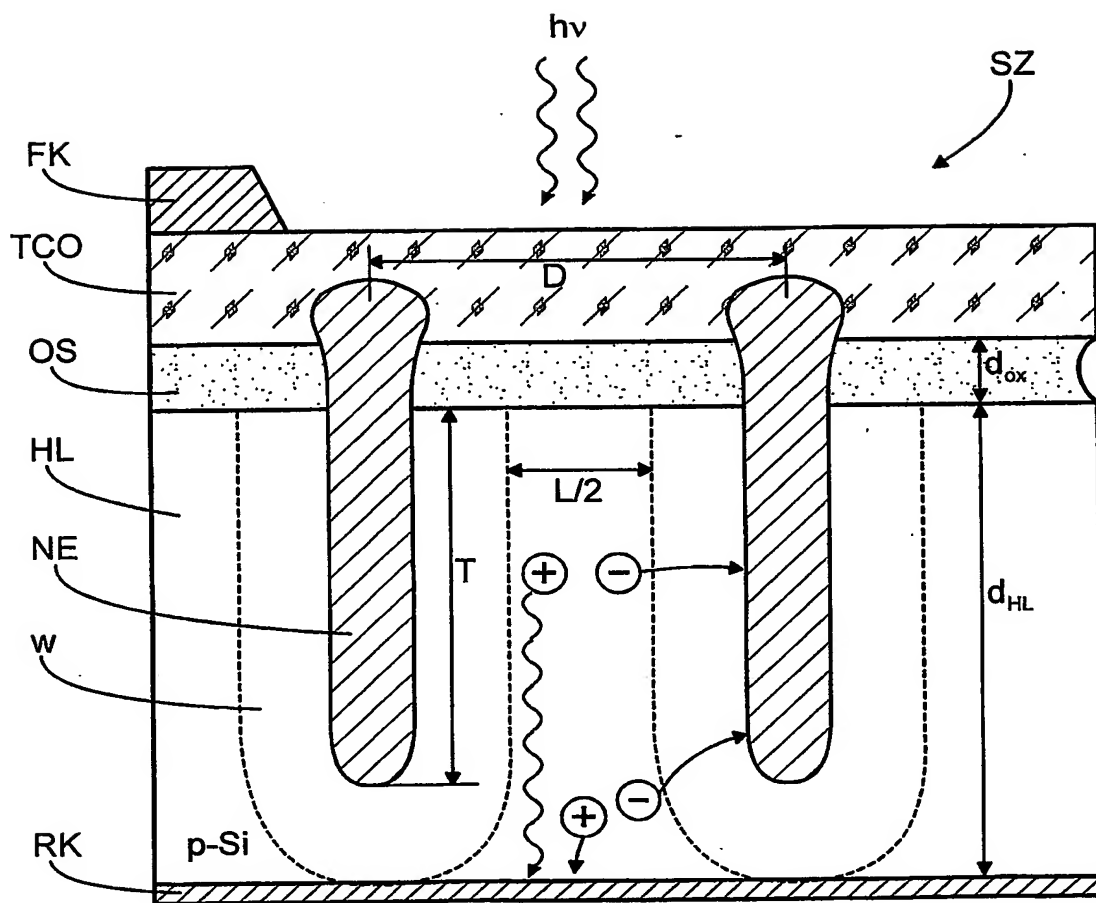


Fig.1

2/2

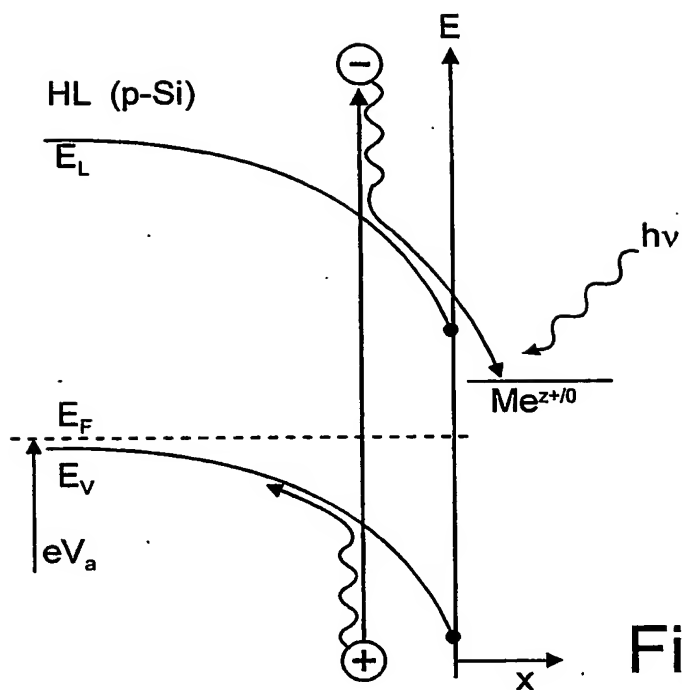


Fig.2

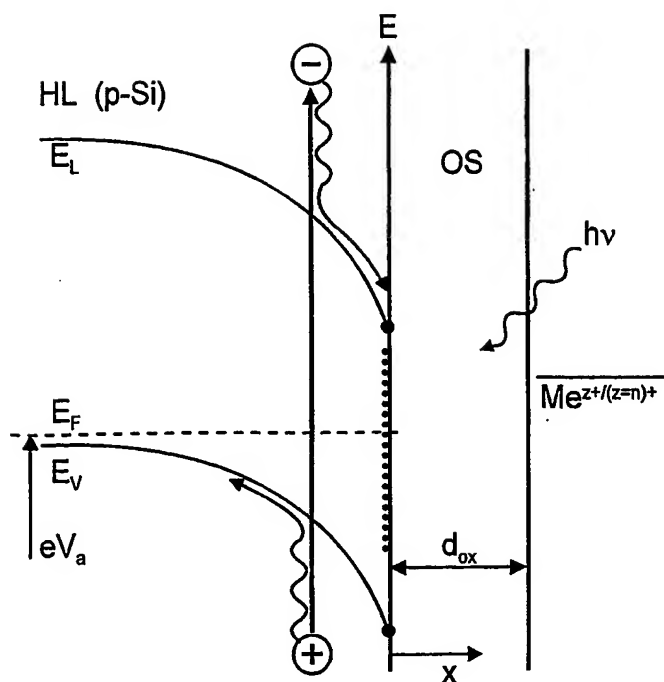


Fig.3

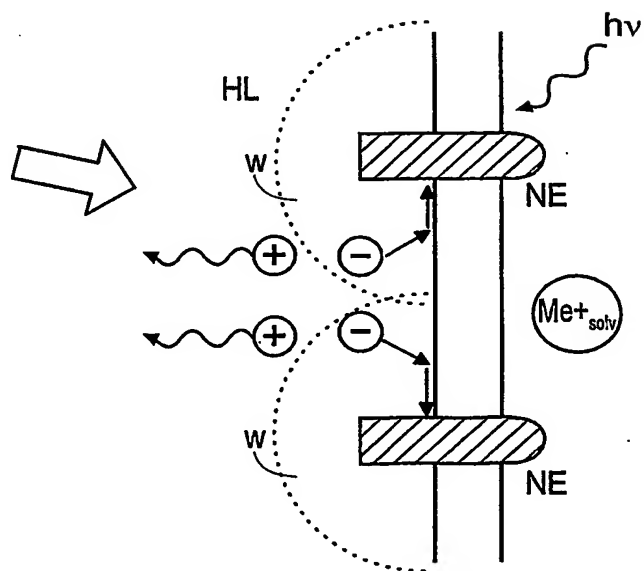


Fig.4

## Zusammenfassung

### Photovoltaische Solarzelle mit metallischen Nanoemittern und Verfahren zur Herstellung.

Zur Verbesserung der Umsetzungseffizienz von Solarenergie in elektrischen Strom ist es für eine Festkörper-Solarzelle bekannt, den durchgängigen metallischen Emitterfilm in eine Vielzahl von Nanoemittern aufzuteilen, um Beschattungs- und Rekombinationsverluste zu verringern. Die Nanoemitter, die jeweils eine Raumladungszone der Ausdehnung  $w$  in der Halbleiterschicht ausbilden, zu der die Minoritätsladungsträger über eine Diffusionslänge  $L$  migrieren, sind jedoch punktförmig an der Oberfläche der absorbierenden Halbleiterschicht angeordnet. Zur weiteren Effizienzverbesserung ist bei der erfindungsgemäßen photovoltaischen Solarzelle (SZ) vorgesehen, dass die Nanoemitter (NE) nadel- oder rippenförmig ausgebildet sind und einen gleichmäßigen Abstand  $D \leq \sqrt{2}L$  zueinander sowie eine Eindringtiefe  $T \geq d_{HL} - \frac{L}{2} + w$  in die Halbleiterschicht (HL) aufweisen. Durch die genaue Dimensionierung der metallischen Nanoemitter (NE) und ihre Ausbreitung in die Halbleiterschicht (HL) zur vollständigen Sammlung der lichtinduzierten Ladungsträger können Abschattung, Rekombinationen und Materialeinsatz bei gleichzeitigem Einsatz qualitativ geringerwertigem Halbleitermaterial minimiert und damit die Effizienz optimiert werden. Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren kann durchgängig nass- oder elektro- oder photoelektrochemisch und damit im Niedertemperaturbereich energie- und kostensparend, insbesondere auch zur Herstellung großflächiger Solarzellen, durchgeführt werden.

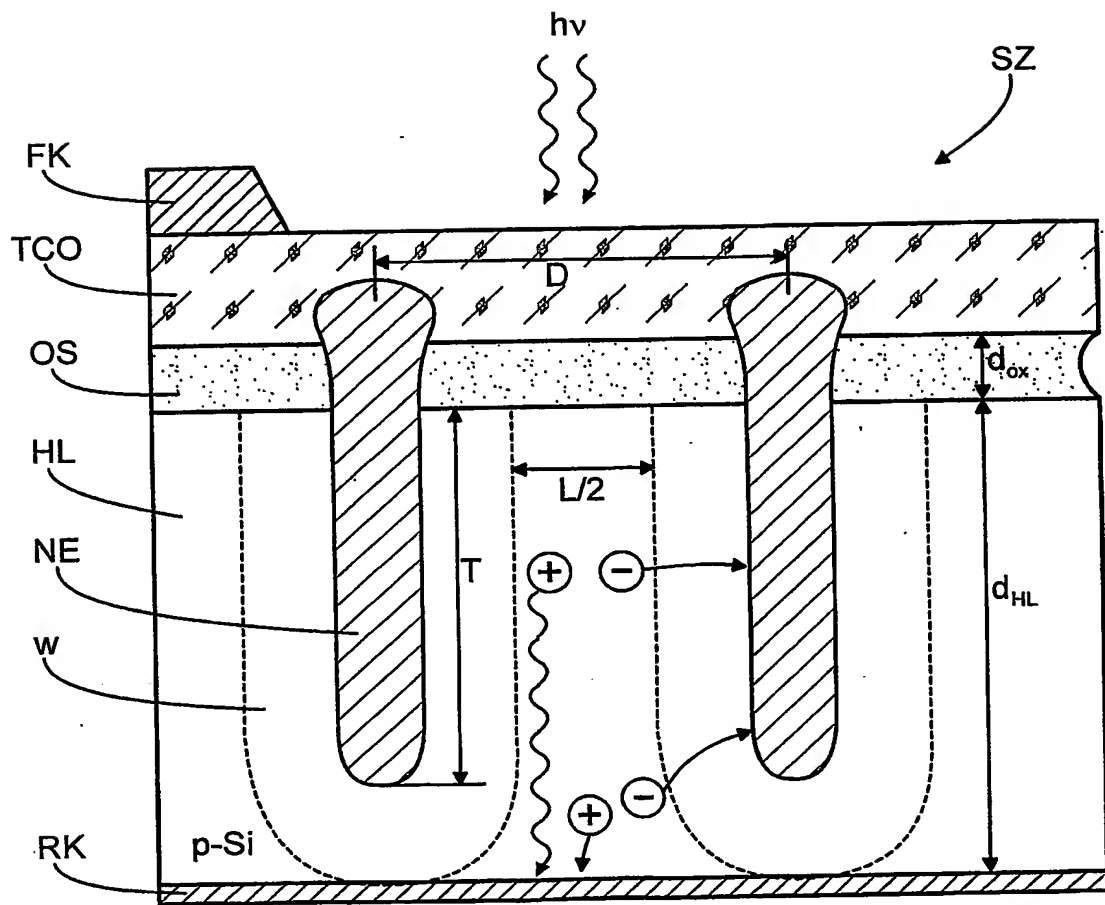


Fig.1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**